

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008307964

WPI Acc No: 1990-194965/199026

XRAM Acc No: C90-084300

Stable coating compsn. providing high strength film - obtd. by  
hydrolysing metal alkoxide in organic solvent in presence of aluminium  
salt and adding deposition inhibitor

Patent Assignee: NISSAN CHEM IND LTD (NISC )

Inventor: NOGAMI T; OKUBI K; WATANABE Y

Number of Countries: 011 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 374754	A	19900627	EP 89123227	A	19891215	199026 B
NO 8905079	A	19900618	NO 895079	A	19891215	199012
JP 2258646	A	19901019	JP 89268390	A	19891016	199048
US 5091009	A	19920225	US 89449817	A	19891213	199211
EP 374754	B1	19931110	EP 89123227	A	19891215	199345
DE 68910654	E	19931216	DE 610654	A	19891215	199351
			EP 89123227	A	19891215	
JP 2881847	B2	19990412	JP 89268390	A	19891016	199920
KR 130759	B1	19980403	KR 8918669	A	19891215	200009

Priority Applications (No Type Date): JP 89268390 A 19891016; JP 88317009 A 19881215

Cited Patents: Jnl.Ref; BE 681509; FR 2189474; GB 965243

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 374754	A	14		
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI NL				
US 5091009	A	8		
EP 374754	B1 E	17	C03C-017/25	
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI NL				
DE 68910654	E		C03C-017/25	Based on patent EP 374754
JP 2881847	B2	10	C03B-019/12	Previous Publ. patent JP 2258646
KR 130759	B1		C09D-001/00	

Abstract (Basic): EP 374754 A

A coating compsn. is obtd. by adding a deposition inhibitor to the prod. obtd. by hydrolysing and condensing in an organic solvent in the presence of an aluminium salt a metal alkoxide of formula  $M(OR)_n$ , where R is a 1C-5C alkyl group and n is the valence number of the metal.

Pref. the inhibitor is N-methylpyrrolidone, ethylene glycol, di methyl formamide, dimethylacetamide, diethylene glycol or derivatives thereof, while the aluminium salt is the nitrate, chloride, oxalate or basic salts of these. The alkoxide may be a titanium alkoxide, a silicon alkoxide, or a partial condensation produced of the latter. A titanium alkoxide may be mixed with an alkylene glycol or monoether thereof before it is hydrolysed.

ADVANTAGE - The compsn. provides good storage and film-forming stability; it provides a film of high mechanical strength and refractive of 1.4 to 2.1 without high temp. baking. (14pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 374754 B

A coating composition comprising a product obtained by hydrolysing and condensing a metal alkoxide of the general formula;  $M(OR)_n$  (I) wherein M represents a metal, R represents an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, and n represents the valence number of M in an organic solvent with not less than 2 moles of water for the total moles of alkoxide in the presence of an aluminium salt selected from aluminium nitrate, aluminium chloride, aluminium oxalate and basic salts thereof and adding a deposition inhibitor in a weight ratio of at least 1 to

aluminium as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, said deposition inhibitor preventing the deposition or separation of the aluminium salt when a film is formed..

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5091009 A

Coating compsn. comprises the reaction prod. obtd. by (a) hydrolysing and condensing metal alkoxide M(OR)<sub>n</sub> in an organic solvent contg. an Al-salt which is water or solvent-soluble; and (b) adding a deposition inhibitor. M is Si, Ti, Tl, Zr, B, Al, Mg or Zn; R is (1-5C)alkyl; and n is the valence of n. Pref. inhibitor is e.g. N-methylpyrrolidone, ethylene glycol, dimethyl formamide, etc. USE - Used for forming an inorganic film on a glass, ceramic, or plastic surface.

(8pp)

Title Terms: STABILISED; COATING; COMPOSITION; HIGH; STRENGTH; FILM; OBTAIN ; HYDROLYSIS; METAL; ALKOXIDE; ORGANIC; SOLVENT; PRESENCE; ALUMINIUM; SALT; ADD; DEPOSIT; INHIBIT

Derwent Class: E12; G02; L01; L02

International Patent Class (Main): C03B-019/12; C09D-001/00

International Patent Class (Additional): C01B-033/12; C01G-023/047;

C03C-008/00; C03C-017/25; C04B-041/87; C09K-003/00; C23D-005/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E05-B03; E05-E03; E05-L01; E07-D03; E10-D03C;

E10-E04H; E10-E04J; E34-C03; G02-A03; L01-G04C; L02-J01E

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* A212 A313 A422 A430 A540 A673 A960 B405 B414 B713 B720 B831 C710 H4  
H401 H481 H8 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M231 M232 M233 M272 M281  
M283 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M630 M730 M782 M903 M904  
Q332 Q620 9026-A9701-Q 9026-A9702-Q  
\*02\* A313 A940 A960 C017 C100 C108 C307 C316 C510 C520 C540 C710 C730  
C801 C802 C803 C804 C805 C806 C807 J0 J011 J012 J1 J171 J172 L560  
M210 M211 M262 M280 M281 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M630  
M730 M782 M903 M904 Q332 Q620 R01677-Q 9026-A9703-Q  
\*03\* F011 F012 F423 J5 J521 L9 L941 M210 M211 M273 M281 M320 M413 M510  
M521 M530 M540 M730 M782 M903 M904 Q332 Q620 R05268-M  
\*04\* J0 J011 J3 J371 M210 M211 M262 M273 M281 M282 M320 M416 M620 M730  
M782 M903 M904 M910 Q332 Q620 R00278-M R01084-M  
\*05\* H4 H402 H482 H8 M280 M312 M321 M332 M342 M383 M391 M416 M620 M730  
M782 M903 M904 M910 Q332 Q620 R00822-M  
\*06\* H4 H402 H482 H5 H581 H8 M280 M312 M322 M332 M342 M383 M392 M416 M620  
M730 M782 M903 M904 M910 Q332 Q620 R00930-M

Derwent Registry Numbers: 0278-U; 0822-U; 0930-U; 1084-U; 1677-U; 1967-U

Specific Compound Numbers: R01677-Q; R05268-M; R00278-M; R01084-M; R00822-M  
; R00930-M

Generic Compound Numbers: 9026-A9701-Q; 9026-A9702-Q; 9026-A9703-Q

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2881847号

(45)発行日 平成11年(1999) 4月12日

(24)登録日 平成11年(1999) 2月5日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 3 B 19/12		C 0 3 B 19/12 A
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12 C
C 0 1 G 23/047		C 0 1 G 23/047
// C 0 3 C 8/00		C 0 3 C 8/00
17/25		17/25 A

請求項の数10(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平1-268390	(73)特許権者	999999999 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(22)出願日	平成1年(1989)10月16日	(72)発明者	野上 達哉 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化 学工業株式会社中央研究所内
(65)公開番号	特開平2-258648	(72)発明者	尾首 憲一 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化 学工業株式会社中央研究所内
(43)公開日	平成2年(1990)10月19日	(72)発明者	渡部 淑胤 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化 学工業株式会社中央研究所内
審査請求日	平成8年(1996)7月31日		
(31)優先権主張番号	特願昭63-317009		
(32)優先日	昭63(1988)12月15日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
		審査官	大工原 大二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コーティング用組成物及びその製造法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式〔I〕

$$M(OR)_n \quad [I]$$

(式中、Mは金属を、RはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルキル基を、nはMの価数を表す)

で示される金属アルコキシドをアルミニウム塩の存在下に有機溶媒中で加水分解・縮合し、更に析出防止剤を添加して得られるコーティング用組成物

【請求項2】金属アルコキシドが全てシリコンアルコキシド又はその部分縮合物である請求項1記載のコーティング用組成物

【請求項3】金属アルコキシドがシリコンアルコキシド又はその部分縮合物とチタンアルコキシドの混合物である請求項1記載のコーティング用組成物

【請求項4】金属アルコキシドが全てチタンアルコキシ

2

ドである請求項1記載のコーティング用組成物

【請求項5】析出防止剤がN-メチル-ピロリドン、エチレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチレングリコール及びその誘導体であることを特徴とする請求項1記載のコーティング用組成物

【請求項6】コーティング用組成物に含まれるアルミニウム原子のモル比が金属アルコキシドの金属原子Mに対し、

$$0.01 \leq \frac{A1}{M+A1} \leq 0.7$$

であることを特徴とする請求項1記載のコーティング用組成物

【請求項7】アルミニウム塩が硝酸アルミニウム、塩化

3

アルミニウム、酢酸アルミニウム及びその塩基性塩であることを特徴とする請求項1記載のコーティング用組成物

【請求項8】有機溶媒がその組成中にアルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体を含むことを特徴とする請求項3又は4記載のコーティング用組成物

【請求項9】チタンアルコキシドがあらかじめアルキレングリコール類及びそのモノエーテルと混合された後、チタンアルコキシド単独又はシリコンアルコキシドと共にアルミニウム塩の存在下で加水分解縮合することを特徴とする請求項3又は4記載のコーティング用組成物の製造法

【請求項10】シリコンアルコキシドをアルミニウム塩の存在下で加水分解した後、チタンアルコキシドのアルキレングリコール類及びそのモノエーテル溶液と混合して縮合することを特徴とする請求項4記載のコーティング用組成物の製造法

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明はコーティング用組成物及びその製法に関するものであり、更に詳しくはガラス、セラミック、金属、プラスチック等の基材上に機械的強度に優れ、任意の屈折率を有する被膜を形成でき且つ、成膜安定性及び貯蔵安定性に優れたコーティング用組成物及びその製造法に関するものである。

従来の技術

従来よりガラス、セラミック、金属、プラスチック等の基材表面に、種々の目的で無機被膜を形成させることが行なわれている。基材表面に無機被膜を形成させることにより基材に電気的特性、光学的特性、化学的特性、機械的特性を付与することが可能となり、導電膜、絶縁膜、光線の選択透過又は吸収膜、アルカリ溶出防止膜、耐薬品膜、ハードコート膜等として実用化されている。

このような無機被膜を形成させる方法として、CVD、PVD、スパッタリングなどの気相法またはアルコキシド化合物等を用いた液相法が行なわれている。

一般に気相法は、真空蒸着装置の様に高価な装置が必要であり、装置の大きさにより基材の大きさ或いは形状が制限されるという問題がある。

アルコキシド化合物等を用いたいわゆるゾルゲル法は大面積への塗布が行なえるという利点を有するが一般にアルコキシド化合物は、シリコンアルコキシドを除いては加水分解速度が遅いため、塗布液の管理及び湿度等の雰囲気調整が困難な場合が多い(特開昭52-138512)。

アルコキシド化合物の加水分解速度を調整する目的で、アセチルアセトン等のキレート化剤を作用させて、塗布液とすることが試みられているが、一般にキレート化された化合物は、熱分解温度が高くなり、450℃以上の加熱が必要となる(特開昭63-258959)。

4

一方、シリカーチタニア系塗布液としてシリコンアルコキシドとチタンアルコキシドの加水分解物に鉍酸を添加することにより、キレート化等の安定化手段を用いずに透明なコーティング液とすることが試みられているが、塗布液の貯蔵安定性特に水分に対する安定性が劣るという問題がある(特開昭55-25487)。

加水分解速度の遅いシリコンアルコキシドを用いた塗布液は、アルカリ溶出防止膜等に実用化されているが低温で焼成した場合、機械的強度に劣る問題があった(特公昭63-58867)。

シリカーアルミナ系の塗布液として、テトラエトキシシランと硝酸アルミニウムのエタノール溶液がムライトコーティング液として報告されているが(62年窯業協会年会 講演番号2G39)このものは、液の成膜安定性に劣り合成直後は均一な成膜性を示すが、数日すると塗膜を塗布乾燥中にアルミニウム成分の析出が見られる。

発明が解決しようとする課題

本発明は、上記の様な従来技術に伴なう問題点を解決しようとするものであって、塗布膜を高温で焼成することなしに機械的強度に優れた被膜を形成することができると共に、塗布液の貯蔵安定性及び成膜安定性に優れたコーティング組成物及びその製法に関するものである。

本発明は、一般式(1)



(式中、Mは金属を、RはC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>のアルキル基を、nはMの価数を表す)

で示される金属アルコキシドをアルミニウム塩の存在下に有機溶媒中で加水分解・縮合することにより得られ、更には組成物中に被膜形成時にアルミニウム塩の析出を防止する効果を有する析出防止剤を含むことを特徴しており、また更には組成物中にチタンアルコキシド成分を含む場合には有機溶媒中にアルキレングリコール又はそのモノエーテルを含み、チタンアルコキシド成分の安定性を向上させたコーティング剤組成物及びその製造法に関するものである。

更に、上記コーティング組成物は貯蔵安定性及び成膜安定性に優れ、且つ塗布被膜を高温で焼成することなく機械的強度に優れ、被膜の屈折率を1.4~2.1の範囲で任意に調整しうる被膜を形成することができる。

課題を解決するための手段

本発明のコーティング用組成物及びその製造法は、金属アルコキシドをアルミニウム塩の存在下に有機溶媒中で加水分解縮合し、更に析出防止剤を添加して得られるコーティング用組成物に関するものである。

金属アルコキシドとしてはSi、Ti、Ta、Zr、B、Al、Mg、Zn等のアルコキシドが挙げられるが、経済的及び得られるコーティング組成物の貯蔵安定性等を考慮した場合、特にシリコンアルコキシド若しくはその部分縮合物及び/又はチタンアルコキシドが有用であり、これらのアルコキシドをアルミニウム塩の存在下に有機溶媒中で

加水分解・縮合したものであり、更にはコーティング組成物に塗布被膜を形成した際塗膜中にアルミニウム塩が析出することを防止する効果を有する析出防止剤を含むものである。

又、特に組成物中にチタンアルコキシド成分を含む場合には有機溶媒中にチタンアルコキシド成分を安定化させる効果を有するアルキレングリコール類又はそのモノエーテルを含むことを特徴とする。

本発明の組成物中にチタンアルコキシド成分を含むコーティング組成物の製法において、コーティング組成物の貯蔵安定性をよくするため即ち、チタンアルコキシドを安定化する目的で、チタンアルコキシドとアルキレングリコール類又はそのモノエーテルを混合安定化後、チタンアルコキシド単独又はシリコンアルコキシドと混合しアルミニウム塩の存在下、加水分解・縮合する。

特に組成物中にチタンアルコキシドとシリコンアルコキシド両成分を含む場合には、シリコンアルコキシドをアルミニウム塩の存在下加水分解した後、前もってグリコール類又はそのモノエーテル類を混合安定化したチタンアルコキシドを混合することを特徴としている。

本発明に用いられる金属アルコキシドは一般式〔I〕で示され



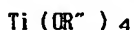
(式中、Mは金属を、RはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基を、nはMの価数を表す)

特にシリコンアルコキシド又はその部分縮合物は一般式



(但し、R'はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基)で示される化合物の一種または二種以上の混合物、又は部分縮合物(5量体以下)が用いられる。

又、チタンアルコキシドは一般式



(但し、R''はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基)で示される化合物の一種又は二種以上の混合物が用いられる。

本発明に用いられるアルミニウム塩は水又は有機溶媒に溶解性を示すものならよく、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、蔞酸アルミニウム、スファミン酸アルミニウム及びその塩基性塩等があげられる。特に硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、蔞酸アルミニウム及びその塩基性塩などが好ましい。

本発明に用いられる有機溶媒は、メタノール、エタノール、n-又はi-プロパノール、n-、i-又はt-ブタノール等のアルコール類、酢酸エチルエステル等の\*

$$0.01 \leq \frac{A \ell}{M + A \ell} \leq 0.7 \quad (\text{モル比})$$

で用いられる。

この値が0.01より小さいと得られる被膜の機械的強度が充分でないため好ましくなく、一方0.7を越すと被膜

\* エステル類、エチレングリコール等のグリコール類及びそのエステル誘導体、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類などが、単独または組合せて用いられる。

本発明において組成物中にチタンアルコキシド成分を含む場合には有機溶媒中に含まれるアルキレングリコール類又はそのモノエーテルとして、一例をあげるならばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール及びそれらのモノメチル、モノエチル、モノプロピル、モノブチル、モノフェニルエーテル等がある。

本発明に用いられる有機溶媒に含まれるグリコール類又はそのモノエーテルは、チタンアルコキシドに対してモル比が1未満であるとチタンアルコキシドの安定性に効果が少なく、コーティング用組成物の貯蔵安定性が悪くなる。

グリコール類又はそのモノエーテルを多量に用いることは何ら問題はない。

勿論、本発明に用いられる有機溶媒が全て前記グリコール類又はそのモノエーテルであっても差支えない。

しかしながら本発明のコーティング用組成物において、チタンアルコキシドを含まない場合、前記グリコール類及び/又はそのモノエーテルは特に含む必要がない。

本発明の塗布液組成物に含まれる、塗布被膜を形成する際に塗膜中にアルミニウム塩の析出を防止する析出防止剤は、N-メチル-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、エチレングリコール、ジエチレングリコール及びその誘導体を少なくとも一種以上使用することができる。

本発明に用いられる析出防止剤は、アルミニウムをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して、析出防止剤/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 1 (重量比)の比率で用いられる。重量比が1未満であると被膜を塗布乾燥時にアルミニウム塩の析出防止効果が少ないが、析出防止剤を多量に用いることは、コーティング用組成物に何ら影響を与えない。

析出防止剤は、金属アルコキシド特に、シリコンアルコキシド及び/又はチタンアルコキシドがアルミニウム塩の存在下に加水分解・縮合反応が行なわれる場合に添加されていても、加水分解縮合反応の終了後添加されてもどちらでもかまわない。

本発明のコーティング用組成物に含まれる金属アルコキシドの金属原子Mとアルミニウム原子のモル比は

※の基材への密着性が低下し、更に450℃以下の低温で焼成した場合被膜の耐薬品性が低下する傾向にある。

又、上記塗布液中金属アルコキシドをMO<sub>n</sub>/2、及びア

ルミニウム塩を $Al_2O_3$ として換算した場合、固形分として $MO_{n/2} + Al_2O_3$ は0.5~20wt%の範囲が好ましい。

固形分が20wt%を超えると塗布液の貯蔵安定性が悪くなり、又被膜の膜厚制御が困難になる。

一方モル比が0.5wt%以下では被膜の厚みが薄くなり所定の膜厚を得るために多数回の塗布が必要となる。

本発明は、 $M(OR)_n$ で示される金属アルコキシドをアルミニウム塩の存在下に有機溶媒中で加水分解・縮合するものであり、シリコンアルコキシド及び/又はチタンアルコキシドの加水分解に用いられる水の量は、シリコンアルコキシド及び/又はチタンアルコキシドの総モル数に対して2モル以下の場合には、アルコキシドの加水分解が不十分となり成膜性が得られるコーティング被膜の強度等に対して好ましくない。

勿論、他の金属アルコキシドを用いた場合にもこの条件に準拠する。

又、加水分解過程において共存するアルミニウム塩が含水塩の場合には、その含水量が反応に関与するため加水分解に用いる水の量に対して含水量を考慮する必要がある。

本発明は金属アルコキシドを加水分解縮合させるものであり、特にシリコンアルコキシドとチタンアルコキシドの組成モル比は、コーティング用組成物を塗布し焼成した後の塗膜に要求される屈折率により決定されるが、その組成比は任意である。

例えば、シリコンアルコキシドのみを加水分解することにより得られる塗布液による塗膜の屈折率は1.45であり、又チタンアルコキシド単独の場合は2.1である。

従って、必要な屈折率に合わせてシリコンアルコキシドとチタンアルコキシドを任意の割合で用いることができる。

更に、他の金属アルコキシドを用いることによっても屈折率の調整は可能である。

しかしながら特に組成物にチタンアルコキシド成分を含む場合には、上記方法で得られたコーティング用組成物は実用上問題はないものの、室温保存下徐々に粘度が上昇するという性質を有し、精密な塗膜厚みを制御するには管理が複雑となる。

この様な現象はチタンアルコキシドの組成比率が多くなるに従い顕著となる。

これはチタンアルコキシドがシリコンアルコキシドに対して加水分解速度及び縮合反応が速いためと考えられる。

そこで本願発明者は、より粘度変化の少ないコーティング用組成物について鋭意検討した結果チタンアルコキシド成分を含む場合において、次の二つの製法を見出すに至った。

1) チタンアルコキシドをアルミニウム塩の存在下、加水分解する際にあらかじめグリコール類とチタンアルコキシドを充分混合した後、必要に応じてシリコンアルコ

キシドと混合し、有機溶媒の存在下加水分解することにより粘度変化の少ないコーティング用組成物が得られる。

これはチタンアルコキシドをグリコール類と混合した際に発熱が観察されることから、チタンアルコキシドのアルコキシド基とグリコール類のエステル交換反応が起こり、加水分解縮合反応に対し安定化されるためと考えられる。

2) シリコンアルコキシドをアルミニウム塩の存在下あらかじめ加水分解反応を行い、その後グリコール類と混合されたチタンアルコキシド溶液を混合することにより縮合反応を行いコーティング用組成物とする方法である。

シリコンアルコキシドは加水分解反応は速いスピードで行われるがその後の縮合反応はチタンアルコキシドに比較して遅い。それ故加水分解反応後、速やかにチタンアルコキシドを加えることによって、加水分解反応したシリコンアルコキシドのシラノール基とチタンアルコキシドが均一に反応するためチタンアルコキシドの縮合反応性を加水分解されたシリコンアルコキシドが安定化させるためと考えられる。

このようにあらかじめ加水分解されたシリコンアルコキシドとチタンアルコキシドを混合する方法は既に試みられているが、反応に用いられる有機溶媒にグリコール類を含んでいない場合には、貯蔵安定性に優れたコーティング用組成物は得られない。

又、2)の方法は他の加水分解速度の速い金属アルコキシドとシリコンアルコキシドからコーティング組成物を得る場合にも有用である。

本発明のコーティング用組成物は、一般に行われている塗布法即ち、ディックコート法、スピンコート法、スプレーコート法、刷毛塗り法、ロール転写法、スクリーン印刷法等が用いられる。

以下に実施例に従い本発明を詳述するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1 (一般的方法)

シリコンアルコキシドとしてテトラアルコキシシラン20.8g及び有機溶媒としてエタノール72.3g及びアルミニウム塩として硝酸アルミニウム・9水和物12.5g及び析出防止剤としてエチレングリコール17g及び水5.4gを均一に混合しアルミニウムが20モル%含まれるコーティング用組成物を得た。この塗布液の組成を表-1に示す。

#### 実施例2及び3 (析出防止剤の異なる場合)

析出防止剤として実施例1のエチレングリコールに代りN-メチルピロリドン(実施例2)、ジメチルホルムアミド(実施例3)を用いた以外は、実施例1と同様な方法でコーティング用組成物を得た(表-1)。

#### 実施例4 (析出防止剤を多量に用いた場合)

実施例1の析出防止剤エチレングリコールを51g用いた以外は実施例1と同様な方法でコーティング用組成物

を得た(表-1)。

実施例5及び6(アルミニウム塩が異なる場合)

アルミニウム塩として実施例1の硝酸アルミニウム・9水和物に代り塩化アルミニウム・6水和物(実施例5)、塩基性硫酸アルミニウム(Al含量12.8%)(実施例6)を用いた以外は、実施例1と同様な方法でコーティング用組成物を得た(表-1)。

実施例7~8(アルミニウムのモル比が異なる場合)

実施例1のアルミニウム含量を10モル%(実施例7)、50モル%(実施例8)となる様にシリコンアルコキシド及びアルミニウム塩の量を変えた以外は、実施例1と同様な方法でコーティング用組成物を得た(表-1)。

実施例9(シリコンアルコキシドが縮合物の場合)

実施例1のテトラエトキシシランに代わりにその部分縮合物(エチルシリケート40 コルコート(株) SiO<sub>2</sub>含量40%)を用いた以外は実施例1と同様な方法でコーティング用組成物を得た。(表-1)。

比較例1(析出防止剤を含まない場合)

実施例1の析出防止剤としてのエチレングリコールを使用しない以外は、実施例1と同様な方法でコーティング用組成物を得た。(表-1)。

10 比較例2(アルミニウム塩を含まない場合)

実施例1に従い、テトラエトキシシラン20.8g及びエタノール73.7g及び水5.4g及び触媒として濃塩酸0.1gを均一に混合し塗布液とした。(表-1)。

表-1

	アルコキシシラン		アルミニウム塩		析出防止剤		塗布液組成 (脚注参照)			
	種類	使用量(g)	種類	使用量(g)	種類	使用量(g)	Al <sub>2</sub> /Si+Al <sub>2</sub>	析出防止剤/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	固形分
実施例 1	Si (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	20.8	Al <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	12.5	エチレン グリコール	17	0.2	10	3	6
2	"	"	"	"	N-メチル- ピロリドン	17	0.2	10	3	6
3	"	"	"	"	ジメチル- ホルムアミド	17	0.2	10	3	6
4	"	"	"	"	エチレン グリコール	51	0.2	30	3	6
5	"	"	Al <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	8.0	"	17	0.2	10	3	6
6	"	"	Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · XH <sub>2</sub> O	7.0	"	17	0.2	10	3	6
7	"	19.1	Al <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	3.8	"	5.2	0.1	10	3	6
8	"	11.2	"	10.1	"	5.2	0.5	3.8	3	6
9	エチルシリ ケート40	15	"	12.5	"	17	0.2	10	3	6
比較例 1	Si (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	20.8	"	12.5	—	0	0.2	0	3	6
2	"	"	—	0	—	0	0	0	3	6

(注) Al<sub>2</sub>/Si+Al<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>/(Si+Al<sub>2</sub>) のモル比  
 析出防止剤/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 重量比  
 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>: モル比  
 固形分: (SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/塗布液の重量%

## 実施例10

実施例1～9、比較例1及び2で得られた塗布液を用いて塗布の方法としてガラス板に回転数3000rpmでスピコートしホットプレート上で80℃で10分間乾燥後200℃で20分間焼成し、鉛筆硬度及び透明性を観察した(以下、

\*下、初期成膜という)。

成膜安定性として塗布液を50℃の恒温槽に1ヶ月間放置後同様に成膜・焼成し評価した。

両者の比較を表-2に示す。



表 - 2

	膜厚	初期成膜		放置後の成膜	
		(A) 透明性	鉛筆硬度	透明性	鉛筆硬度
実施例					
1	1200	○	> 9H	○	> 9H
2	1200	○	"	○	"
3	1200	○	"	○	"
4	1000	○	"	○	"
5	1000	○	"	○	"
6	1100	○	"	○	"
7	900	○	"	○	"
8	1500	○	"	○	"
9	1250	○	"	○	"
比較例					
1	1100	○	"	× (白化)	—
2	900	○	6H	○	6H

## 実施例11～20 (合成法I)

シリコンアルコキシドとしてテトラエトキシシランを、チタンアルコキシドとしてテトライソプロポキシチタンを、アルミニウム塩として硝酸アルミニウム・9水和物を、析出防止剤としてエチレングリコールを、アルキレングリコール類としてヘキシルグリコールをそれぞれ用い表-3に示す組成でエタノール溶媒中で、以下の手順で加水分解・縮合反応を行いコーティング用組成物とした。

エタノールとヘキシレングリコールの混合有機溶媒に、テトラエトキシシラン及びテトライソプロポキシチタンを加え、十分に混合した後硝酸アルミニウム・9水和物を水とエチレングリコールに溶解したものを加え、室温下30分間攪拌することにより加水分解・縮合反応を行った。

以下、本法を〔合成法I〕とする。

反応後の粘度と室温保存下、1ヶ月後の粘度を25℃にE型粘度計を用い測定した(表-3)。

## 実施例21 (合成法I)

テトライソプロポキシチタンに代わりテトラエトキシチタンを13.7g (0.06モル)を用いたエタノールを71.6gを用いた以外は実施例16と同様の方法で反応を行いコーティング用組成物を得た。

結果を表-3に示す。

## 実施例22 (合成法I)

ヘキシレングリコールに代わりエチレングリコールを用いた以外は実施例16と同様の方法で反応を行い、コーティング用組成物を得た(表-3)。

## 実施例23 (合成法I)

ヘキシレングリコールに代わりブチルセロソルブを用\* 50

\*いた以外は実施例16と同様の方法で反応を行いコーティング用組成物を得た(表-3)。

## 実施例24

析出防止剤であるエチレングリコールの代わりにN-メチルピロリドンを用いた以外は実施例16と同様の方法で反応を行いコーティング用組成物を得た(表-3)。

## 実施例25～27 (合成法II)

実施例16、17及び18に対応するよう同じ組成で実施例25、26及び27を以下の三つの液を用いた方法で行いコーティング用組成物を得た。

〔A液〕：ヘキシレングリコールにテトライソプロポキシチタンを室温下で混合した。

〔B液〕：エタノールにテトラエトキシシランを混合し十分に攪拌した。

〔C液〕：硝酸アルミニウム・9H<sub>2</sub>Oと水及びエチレングリコールを攪拌・混合し均一な透明溶液とした。

実施例25及び26は〔A液〕と〔B液〕を混合した後、又実施例27は〔A液〕に所定量のエタノールを加えた後、室温下で〔C液〕を加えて混合・攪拌してコーティング用組成物とした(表-3)。

以下、本法を〔合成法II〕とする。

## 実施例28 (合成法-III)

実施例16と同じ組成で以下に示す三つの方法を用いコーティング用組成物を得た。

〔D液〕：ヘキシレングリコールにテトライソプロポキシチタンを室温下で加え攪拌した。

〔E液〕：テトラエトキシシランのエタノール溶液に硝酸アルミニウムを水とエチレングリコールに溶解した液を室温下加え、30分間攪拌混合した。

〔D液〕と〔E液〕を室温下攪拌・混合しコーティン

15

グ用組成物とした(表-3)。

以下、本法を〔合成法III〕とする。

#### 実施例29

タンタルペンタブトキシド14gをエタノール48.6gに溶解し、析出防止剤としてエチレングリコール5gと硝酸アルミニウム2.4gをエタノール30gに溶解した溶液を混合しコーティング用組成物とした。

この溶液を回転数2000rpmでガラス板上にスピンコートし、80℃で乾燥後300℃で20分間焼成したところ鉛筆硬度9H以上の透明な塗膜が得られた。

#### 実施例30

公知の手法によりマグネシウムエトキシド11.gとアルミニウムイソプロポキシド40.8gをイソプロパノール200gに混合し、1時間還流し均一溶液とした後室温迄冷却した。

そこへテトラエトキシシラン83.2gと硝酸アルミニウム37.5g及びエチレングリコール50gをエタノール281gに混合し部分加水分解した溶液を加えて混合し、均一透明なコーティング用組成物とした。

この溶液を回転数2000rpmでガラス板上にスピンコートし、80℃で乾燥後300℃で20分間焼成したところ鉛筆硬度9H以上の透明な塗膜が得られた。

#### 実施例31

トリエトキシボラン6.7gをエタノール100gに溶解し均一溶液とした。

そこへテトラエトキシシラン41.6gと硝酸アルミニウム23.4gとエチレングリコール15gをエタノール93.3gの均一混合下溶液を加え、コーティング用組成物とした。

この溶液を回転数2000rpmでガラス板上にスピンコー

16

トし、80℃で乾燥後300℃で20分間焼成したところ鉛筆硬度9H以上の透明な塗膜が得られた。

#### 比較例3

実施例16のヘキシレングリコールを用いず析出防止剤にN-メチルピロリドンを用いてコーティング用組成物を合成したところ、1か月後にゲル化した(表-3)。

#### 比較例4

実施例27のヘキシレングリコールに代わりエタノールを用い、析出防止剤にN-メチルピロリドンを用いてコーティング用組成物を合成したところ、1か月後にはゲル化した(表-3)。

#### 比較例5

実施例16の硝酸アルミニウムを用いずに、触媒として濃硝酸0.1g(アルコキシドに対し1モル%)を用いてコーティング用組成物を合成した(表-3)。

#### 表-3の説明

(注) HG:ヘキシレングリコール

EG:エチレングリコール

BC:ブチルセロソルブ

20 \* :析出防止剤としてN-メチルピロリドンを使用

#### 試験例

実施例1、及び11~28、比較例1~3で得られたコーティング用組成物を用い、ガラス基板上で80℃で10分間乾燥後、300℃で20分間焼成して膜厚及び鉛筆硬度を測定し、実施例1及び11~18については屈折率を測定した。

又、1か月後同様に成膜し膜厚を測定した。

結果を表-4に示した。

表-3

	Si(OEt) <sub>4</sub>		Ti(OR) <sub>4</sub>		744シリコンコート		EtOH		Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> O		EG		Si/Ti		744シリコンコート/Al のモル比		粘度 cps		合成法
	g	mol	種類	g	mol	種類	使用量	g	g	mol	g	g	g	モル比	モル比	Al Si+Ti+Al のモル比	モル比	初期	1ヶ月後		
実 施 例	11	18.7	0.09	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	2.8	0.01	HG	11.8(g)	63.7	9.4	0.025	3.6	15	15	9/1	10/1		0.2	5.6	5.6	I
	12	16.6	0.08	"	5.7	0.02	"	23.6	69.1	9.4	0.025	3.6	15	15	8/2	10/1		0.2	5.8	6.0	"
	13	14.6	0.07	"	8.5	0.03	"	35.4	44.5	9.4	0.025	1.8	15	15	7/3	10/1		0.2	6.2	7.0	"
	14	12.5	0.06	"	11.4	0.04	"	23.6	61.3	9.4	0.025	1.8	15	15	6/4	5/1		0.2	5.8	8.3	"
	15	10.4	0.05	"	14.2	0.05	"	23.6	63.6	9.4	0.025	1.8	15	15	5/5	4/1		0.2	5.6	9.5	"
	16	8.3	0.04	"	17.0	0.06	"	21.2	68.3	9.4	0.025	1.8	15	15	4/6	3/1		0.2	5.2	8.6	"
	17	4.2	0.02	"	22.7	0.08	"	47.7	47.7	9.4	0.025	1.8	15	15	2/8	5/1		0.2	7.3	10.5	"
	18	0	0	"	28.4	0.1	"	23.6	76.8	9.4	0.025	1.8	15	15	0/10	2/1		0.2	6.0	9.0	"
	19	8.3	0.04	"	17.0	0.06	"	89.0	0	9.4	0.025	1.8	15	15	4/6	12.6/1		0.2	25	46	"
	20	8.3	0.04	"	17.0	0.06	"	24.9	24.9	24.8	0.066	1.8	43	43	4/6	3/1		0.4	30	41	"
	21	8.3	0.04	Ti(OEt) <sub>4</sub>	13.7	0.06	"	21.2	71.6	9.4	0.025	1.8	15	15	4/6	3/1		0.2	5.5	9.1	"
	22	8.3	0.04	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	17.0	0.06	EG	11.2	78.3	9.4	0.025	1.8	15	15	4/6	3/1		0.2	6.0	9.0	"
	23	8.3	0.04	"	17.0	0.06	BC	21.2	68.3	9.4	0.025	1.8	15	15	4/6	3/1		0.2	4.2	9.6	"
	24	8.3	0.04	"	17.0	0.06	HG	21.2	68.3	9.4	0.025	1.8	15	15	4/6	3/1		0.2	5.2	6.5	II
	25	8.3	0.04	"	17.0	0.06	HG	21.2	68.3	9.4	0.025	1.8	15	15	4/6	3/1		0.2	5.2	6.5	"
	26	4.2	0.02	"	22.7	0.08	"	47.2	47.7	9.4	0.025	1.8	15	15	2/8	5/1		0.2	7.3	8.2	"
	27	0	0	"	28.4	0.1	"	23.6	76.8	9.4	0.025	1.8	15	15	0/10	2/1		0.2	6.0	7.1	"
	28	8.3	0.04	"	17.0	0.06	"	21.2	68.3	9.4	0.025	1.8	15	15	4/6	3/1		0.2	5.2	5.2	III
	3	8.3	0.04	"	17.0	0.06	—	0	89.5	9.4	0.025	1.8	15	15	4/6	0		0.2	3.4	ゲル化	I
	4	8.3	0.04	"	17.0	0.06	—	0	89.5	9.4	0.025	1.8	15	15	4/6	0		0.2	3.4	ゲル化	III
	5	8.3	0.04	"	17.0	0.06	HG	21.2	74.1	0	0	5.4	15	15	4/6	3/1		0	3.0	5.5	I

実

施

例

比

較

例

表 - 4

実施例	膜厚 (Å)	鉛筆硬度	屈折率	1か月後の膜厚
1	1200	> 9H	1.45	1200
11	1300	"	1.48	1350
12	1350	"	1.50	1400
13	1450	"	1.55	1500
14	1300	"	1.60	1600
15	1400	"	1.65	1650
16	1400	"	1.71	1700
17	1500	"	1.85	1800
18	1500	"	2.10	1800
19	1750	"		2300
20	1800	"		2300
21	1350	"		1700
22	1300	"		1700
23	1250	"		1650
24	1100	"		1300
25	1300	"		1350
26	1300	"		1350
27	1300	"		1400
28	1300	"		1300
比較例				
3	1200	"		ゲル化
4	1200	"		ゲル化
5	1100	7H		1300

## 発明の効果

本発明の組成に従えば、成膜安定性に優れしかも低温で機械的強度に優れ且つ、屈折率を1.45~2.1の範囲で任意に調整しうる被膜を形成するためのコーティング用組成物が得られる。

\* 又、チタン成分を組成物中に含む場合には、請求項9又は10に記載した製造法を用いることにより、更に長期間安定に貯蔵可能なコーティング用組成物を得ることができる。

\*

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 04 B 41/87

C 04 B 41/87

Z

C 23 D 5/00

C 23 D 5/00

J

(58) 調査した分野 (Int. Cl.<sup>6</sup>, DB名)

C03B 8/02

C03B 19/12

C01B 33/12

C01G 23/00